

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08H 5/04, C08B 5/00, C02F 1/28, B01J 20/24		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/28372
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	10. Juni 1999 (10.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/03504		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 27. November 1998 (27.11.98)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 197 53 196.2 1. Dezember 1997 (01.12.97) DE 198 50 286.9 30. Oktober 1998 (30.10.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): EISU INNOVATIVE GESELLSCHAFT FÜR TECHNIK UND UMWELTSCHUTZ MBH [DE/DE]; Chemiepark Bitterfeld, Gebäude 26.09.0, Hauptstrasse 4, D-06766 Wolfen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PIESCHEL, Friedemann [DE/DE]; Greppiner Strasse 10, D-06766 Wolfen (DE). LANGE, Eckehard [DE/DE]; Kiefernweg 28, D-06846 Dessau (DE). CAMACHO, Juan [DE/DE]; Greppiner Strasse 10, D-06766 Wolfen (DE). FIESELER, Christine [DE/DE]; Radegaster Strasse 76, D-06780 Zörbig (DE). IKIER, Hendrik [DE/DE]; Strasse der Chemiearbeiter 47, D-06766 Wolfen (DE).			
(74) Anwalt: TRAGSDORF, Bodo; Heinrich-Heine-Strasse 3, D-06844 Dessau (DE).			
(54) Title: BIOSORBENTS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME			
(54) Bezeichnung: BIOSORBENTEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG			
(57) Abstract			
<p>A process is disclosed for producing biosorbents by phosphorylation of cellulose-containing materials with phosphoric acid or ammonium phosphate in the presence of urea. Also disclosed are biosorbents with particular good use properties. Biosorbents of this type are used, in particular, for removing heavy metals from aqueous solutions. Proceeding from the disadvantages of the known prior art, purification costs of resultant raw products should be lowered and the formation of unwanted soluble organic polymer phosphates as by-products should be prevented. The biosorbents should have an improved mechanical strength and very good use properties. <u>The disclosed biosorbents contain 5-10 % phosphorus and 1-4 % nitrogen in the form of carbamide groups. The synthesis mixture is mixed with elementary sulphur before starting the reaction in order to produce biosorbents with an increased mechanical strength. The proposed procedure allows reducing the otherwise customary reaction temperatures by about 40 °C.</u></p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Biosorbentien durch Phosphorylierung cellulosehaltiger Materialien mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat in Gegenwart von Harnstoff. Ferner bezieht sich die Erfindung auf Biosorbentien mit besonders guten anwendungstechnischen Eigenschaften. Biosorbentien dieser Art werden insbesondere zur Entfernung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen eingesetzt. Ausgehend von den Nachteilen des bekannten Standes der Technik soll der Reinigungsaufwand für die erhaltenen Rohprodukte gesenkt und die Bildung von unerwünschten löslichen organischen polymeren Phosphaten als Nebenprodukte verhindert werden. Die Biosorbentien sollen eine verbesserte mechanische Festigkeit und sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Es werden Biosorbentien vorgeschlagen, bei denen der Phosphorgehalt 5 bis 10 % und der Stickstoffgehalt 1-4 % beträgt und der stickstoff in Form von Carbamidgruppen vorliegt. Das Synthesegemisch wird zur Herstellung von Biosorbentien mit einer erhöhten mechanischen Festigkeit vor Reaktionsbeginn mit elementarem Schwefel versetzt. Die vorgeschlagene Verfahrensweise ermöglicht eine Reduzierung der ansonsten üblichen Reaktionstemperaturen um ca. 40 °C.</p>			

Translation from
German - marked up.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung**Biosorbentien und Verfahren zur deren Herstellung**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Biosorbentien durch Phosphorylierung cellulosehaltiger Materialien mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat in Gegenwart von Harnstoff. Ferner bezieht sich die Erfindung auf

10 Biosorbentien mit besonders guten anwendungstechnischen Eigenschaften. Biosorbentien dieser Art werden insbesondere zur Entfernung von Schwermetallen aus wäßrigen Lösungen eingesetzt.

Aus der DE 42 39 749 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung von phosphoryliertem Holz

15 bekannt. Holzmehl mit einer Körnung von 0,05 bis 3 mm wird mit Phosphorsäure, Wasser und Harnstoff zu einem Brei verrührt und ca. 1 Stunde bei etwa 80 °C angetrocknet. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf ca. 170 °C etwa 70 min lang erhitzt, anschließend mit heißem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos erscheint und getrocknet. In einer alternativen Ausführungsform des Verfahrens wird

20 auch die Verwendung von Ammoniumphosphat an Stelle von Phosphorsäure beschrieben. Das anfallende Reaktions- bzw. Rohprodukt muß anschließend von Phosphatresten und farbigen Verunreinigungen befreit werden. Die Reinigungsstufen sind sehr zeitaufwendig und wirken sich nachteilig auf die Kosten des Endproduktes aus. Gemäß dem in der DE 42 39 749 beschriebenen Reinigungsprozeß ist das

25 Rohprodukt so lange mit heißem Wasser zu waschen, bis die Waschflüssigkeit farblos erscheint. Das dann vorliegende Produkt wird mit Natronlauge gewaschen und abschließend erneut bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen und getrocknet. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist der sehr hohe Aufwand an Phosphorsäure bzw. Phosphat sowie Harnstoff. Die Umsetzung bei 170 °C innerhalb der genannten

30 Zeitdauer ist sehr energieaufwendig, führt zur Bildung von intensiv gefärbten dunklen Verunreinigungen und Zersetzungsprodukten von Holzbestandteilen, die nachträglich wieder mit ausgewaschen werden müssen. Außerdem erfordert der zur Erzielung einer befriedigenden Sorptionskapazität angestrebte hohe Phosphorgehalt im Sorbens den Einsatz eines hohen Überschusses an Phosphorsäure bzw. Phosphat sowie Harnstoff.

35 Deshalb ist bei der Reinigung des Rohprodukts mit einer starken Belastung der Waschwässer zu rechnen, wodurch hohe Entsorgungskosten entstehen.

In der DE-OS 23 57 696 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem u.a. cellulosehaltiges Material mit Phosphorsäure im Gewichtsverhältnis Phosphorsäure zu organischem

Material v n 0,25 : 1 bis 2,0 : 1 gemischt wird, das Gemisch bei Temperaturen v n 160 bis 600 °C gebrannt und anschließend mit Wasser gewaschen und zu einem Pulver getrocknet wird.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht vor allem in einer geringen Ausbeute an

- 5 Adsorptionsmittel. Außerdem werden mit diesem Adsorptionsmittel nur unzureichende Sorptionsergebnisse erzielt. Bekanntlich wird Cellulose durch starke Säuren relativ schnell abgebaut. Der alleinige Zusatz der Phosphorsäure führt zu unerwünschten Nebenreaktionen, die die Ursache für die vorgenannten Nachteile bilden.
- 10 Aus der WO 95/02452 ist ein Verfahren zur Herstellung von Sorbentien aus polysaccharidhaltigen Rohstoffen bekannt, bei dem diesen Modifizierungsmittel oder Gemische dieser Mittel zugesetzt werden und eine thermische Behandlung bei Temperaturen bis zu 600 °C vorgenommen wird. Gemäß den Ausführungsbeispielen kann ein Gemisch aus Orthophosphorsäure, Dimethylformamid und Harnstoff als
- 15 Modifizierungsmittel dienen. Das Gemisch wird mit dem cellulosehaltigen Material bei 150 °C zwei Stunden lang gekocht. Anschließend wird filtriert, der feste Rest mit destilliertem Wasser bis zum Neutralwert der flüssigen Phase gewaschen, der Rückstand getrocknet und zerkleinert.

- Die Durchführung der Phosphorylierung in Dimethylformamid erweist sich jedoch
- 20 wegen des Aufwandes bei der Abtrennung und Rückführung dieses bekanntlich nicht unproblematischen Lösungsmittels als nachteilig. Außerdem erfordert dieses Verfahren relativ große Einsatzmengen an Harnstoff. Die so hergestellten Sorbentien auf der Basis cellulosehaltiger Rohstoffe, wie Zuckerrübenschnitzel und Pilzmyzelien, weisen ungünstige mechanische Eigenschaften auf, die eine Anwendung in den
- 25 bekanntlich sehr effektiven Adsorbersäulen ausschließen. Zudem zeigen die Produkte Sorptionsleistungen, die sowohl hinsichtlich Kapazität als auch Festigkeit nicht die von phosphorylierten Cellulosen übertreffen.

Auch aus der RU-2096082 C1 ist es bekannt, daß das phosphorylierte Rohprodukt einer aufwendigen Reinigung unterzogen werden muß.

- 30 Trotz der aufwendigen Reinigungsoperationen der bekannten Verfahren sind die erhaltenen Biosorbentien nicht frei von löslichen phosphorhaltigen Verunreinigungen. Dabei handelt es sich um organische polymere Phosphate, die durch Auswaschprozesse nicht vollständig entfernt werden können. Diese Nebenprodukte können im Endprodukt nur schwer nachgewiesen werden. Sie lassen sich z.B. durch starkes
- 35 Ansäuern ihrer Lösung ausflocken und ergeben die bekannte Phosphatreaktion mit Ammoniummolybdat und Salpetersäure erst nach längerer Zeit in der Siedehitze. Aufgrund ihrer Struktur sind diese Nebenprodukte gute Komplexbildner und beeinträchtigen dabei die Sorption von Schwermetallen am Biosorbens. Ein weiterer

Nachteil der bekannten gattungsgemäßen Biosorbentien besteht in deren geringer mechanischer Belastbarkeit. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten kann es zu Verdichtungen der Sorbenspackung kommen, die bis zur vollständigen Blockade des Austausch- bzw. Reinigungsprozesses führen können.

- 5 Bedingt durch die geringe mechanische Belastbarkeit der Biosorbentien werden diese nach der Reinigung schwammartig und die Oberfläche der Partikel ist mit feinen Fasern bedeckt, die beim bestimmungsgemäßen Einsatz der Biosorbentien in Austauschersäulen bereits bei geringer mechanischer Belastung abgerieben und ausgeschwemmt werden.
- 10 Dadurch werden die zu reinigenden Lösungen getrübt und über die mitausgeschwemmten Faserbestandteile werden auch zu adsorbierende Bestandteile ausgetragen. Dies ist ein erheblicher qualitativer Mangel der bekannten Biosorbentien.

- Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die bekannten Verfahren zur Herstellung von
- 15 Biosorbentien auf der Basis cellulosehaltiger Materialien durch Phosphorylierung mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat in Gegenwart von Harnstoff so zu verbessern, daß der Reinigungsaufwand für die erhaltenen Rohprodukte erheblich gesenkt werden kann, die Bildung von unerwünschten löslichen organischen polymeren Phosphaten als Nebenprodukte verhindert wird und Biosorbentien mit
- 20 einer erhöhten mechanischen Festigkeit erhalten werden.

Ferner sollen Biosorbentien erhalten werden, die sich durch sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften auszeichnen, insbesondere für den Einsatz in Adsorbersäulen geeignet sind und einen geringen Herstellungsaufwand erfordern.

- 25 Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die im Anspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst. Geeignete Ausgestaltungsvarianten sind in den Ansprüchen 2 bis 14 angegeben. In den Ansprüchen 15 und 16 sind Biosorbentien mit besonders guten anwendungstechnischen Eigenschaften definiert.

- Wesentlich ist, daß vor Reaktionsbeginn der Reaktionsmischung oder einer der
- 30 Reaktionskomponenten elementarer Schwefel zugesetzt wird. Der elementare Schwefel kann entweder mit dem cellulosehaltigen Material oder dem Phosphorylierungsmittel, Phosphorsäure bzw. Ammoniumphosphat, oder dem Harnstoff vermischt werden oder dem Reaktionsgemisch zugegeben werden. Beim Einsatz von Phosphorsäure kann der Schwefel auch in die Phosphorsäure dispergiert
- 35 werden. Wesentlich ist, daß die Zugabe des elementaren Schwefels vor Erreichen der erforderlichen Reaktionstemperatur erfolgt ist. Wird das Reaktions- bzw. Synthesegemisch vor der Reaktion unter Vakuum getrocknet, so kann der elementare Schwefel auch nach Beendigung des Trocknungsprozesses dem Synthesegemisch zugesetzt

T
1

werden. Die Einsatzmengen an elementarem Schwefel sind abhängig von der Einsatzmenge an cellulosehaltigem Material und sollten, bezogen auf die Einsatzmenge an cellulosehaltigem Material, 0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,5 bis 2 %, betragen.

Die Zugabeform des elementaren Schwefels ist für den Erfolg des Verfahrens ohne

- 5 Bedeutung. Der Schwefel kann in gemahlener Form, in Schuppenform oder durch Aufsprühen von geschmolzenem Schwefel zugegeben werden. Wichtig ist, daß während der Umsetzung der Ausgangskomponenten, cellulosehaltiges Material, Harnstoff und Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat, elementarer Schwefel zugegen ist. Die sich während der Umsetzung bildenden Reaktionsgase enthalten
- 10 keinen Schwefelwasserstoff oder Mercaptane. Durch die Einsatzmenge an Schwefel sollte das herzustellende Biosorbens nicht übermäßig belastet werden, da dann beim Einsatz der Biosorbentien mit einer Abgabe von feinteiligem Schwefel zu rechnen ist. Aus diesem Grund sollte die Einsatzmenge an elementarem Schwefel nicht über 10 %, bezogen auf die Einsatzmenge an cellulosehaltigem Material, liegen. Die untere

- 15 Einsatzgrenze für die erforderliche Schwefelmenge ist abhängig von der Art des cellulosehaltigen Materials und sollte jedoch nicht unter 0,1 % liegen.

Überraschenderweise zeigte sich, daß bei der Herstellung von Biosorbentien aus cellulosehaltigem Material durch Phosphorylierung mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und in der Gegenwart von Harnstoff sowie der Zugabe von

- 20 elementarem Schwefel, die Bildung organischer polymerer Phosphate als Nebenprodukte nahezu vollständig unterdrückt wird. Der Schwefelzusatz führt außerdem zu Biosorbentien mit einer höheren mechanischen Festigkeit, die sich vor allem beim Einsatz der Biosorbentien als Schüttung in Säulen für Austausch- oder Extraktionsprozesse sehr vorteilhaft auswirkt. Durch die relativ glatte Oberfläche der einzelnen

- 25 Sorbenspartikel erhält die Schüttung als solche eine wesentlich verbesserte mechanische Stabilität, so daß sich höhere Strömungsgeschwindigkeiten der zu behandelnden Flüssigkeiten nicht nachteilig auf die Sorbensschüttung und die Sorptionsleistung auswirken.

Infolge der nicht mehr vorhandenen organischen polymeren Phosphate im

- 30 Rohprodukt der Biosorbentien können der Reinigungsaufwand und vor allem auch der Verbrauch an Wasser erheblich gesenkt werden. Der zugesetzte elementare Schwefel hat nach Abschluß der Reaktion und der Reinigung des Rohproduktes beim nachfolgenden Einsatz der Biosorbentien keinen nachteiligen Einfluß auf die Sorptionskapazität und die Sorptionsgeschwindigkeit. Infolge der nicht mehr
- 35 vorhandenen löslichen organischen polymeren Phosphate wird das Sorptionsverhalten bei zu reinigenden Lösungen mit niedrigen Metallkonzentrationen verbessert, da die Bildung löslicher Komplexverbindungen mit den Phosphaten als Konkurrenzreaktion zur Sorption am festen Sorbens entfällt.

Wenn besonderes harte Sorbenspartikel hergestellt werden sollen, s ist es empfehlenswert, als cellulosehaltige Reaktionskomponente bereits körniges Material einzusetzen.

Beim Einsatz von harzhaltigem Cellulosematerial, wie z.B. Nadelholzgranulat, tritt

- 5 durch den Zusatz von elementarem Schwefel noch der Vorteil ein, daß die Bildung von Harzseifen erheblich reduziert wird. Dadurch wird eine nahezu blasenfreie Füllung von Extraktionsapparaten, die Schüttungen von erfindungsgemäß hergestelltem Biosorbentien aus diesen Materialien enthalten, erreicht. Außerdem tritt bei der Herstellung der Biosorbentien noch der Nebeneffekt auf, daß mit den Reaktionsgasen
- 10 keine harzigen Bestandteile kondensieren und dadurch die Wartung der Reaktionsanlage vereinfacht wird. Der als Nebenprodukt in geringem Maße sublimierende Schwefel läßt sich leicht abwaschen.

- * T3
- 15 Durch eine weitere Ausgestaltung des Verfahrens gemäß den im Anspruch 5 angegebenen Merkmalen, werden Biosorbentien erhalten, die sich zudem noch durch hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere durch sehr hohe Sorptionsleistungen auszeichnen.

- Das cellulosehaltige Ausgangsmaterial wird vor der Phosphorylierungs- und Carbamidierungsreaktion in eine besonders reaktionsfähige Form gebracht. Diese sogenannte Aktivierung erfolgt durch Einstellen eines Feuchtigkeitsgehaltes des
- 20 cellulosehaltigen Materials auf einen Wert von 30 bis 60 % , insbesondere durch Zugabe von Wasser. Das cellulosehaltige Ausgangsmaterial hat üblicherweise bereits einen Wassergehalt von 5 bis 25 %. Um die gewünschte Aktivierung zu erreichen, ist es erforderlich, daß das cellulosehaltige Material über einen Zeitraum von mindestens einer Stunde der Einwirkung von Wasser ausgesetzt wird. Die Zeitdauer ist im
- 25 wesentlichen abhängig vom bereits vorliegenden Feuchtigkeitsgehalt des Materials. Die Reaktionspartner Phosphorylierungsmittel und Hamstoff müssen in das cellulosehaltige Material so eingemischt werden, daß diese nach Beendigung des Mischprozesses gleichmäßig verteilt vorliegen. Neben der erwähnten Aktivierung ist besonders auf eine gleichmäßige Verteilung der Reaktionspartner in dem
- 30 -cellulosehaltigen Material zu achten

- * T4
- 35 Eine unbedingte Notwendigkeit der Einhaltung einer bestimmten Reihenfolge bei der Zugabe der Reaktionspartner besteht nicht, wobei jedoch eine getrennte Zugabe, erst Phosphorylierungsmittel und dann Hamstoff, bevorzugt werden sollte, da der Mischprozeß jeweils bei Raumtemperatur erfolgen kann und bei Einhaltung dieser Reihenfolge Sorbentien mit besonders guten anwendungstechnischen Eigenschaften erhalten wurden.

Die Aktivierung kann insbesondere bei Verwendung trockener cellulosehaltiger Materialien mit einem Wassergehalt von ca. 10 % oder darunter vorteilhaft mit dem

Vermischen mit Harnstoff und/oder Phosphorylierungsmittel kombiniert werden. Aus den zuzusetzenden Mengen an Harnstoff und/oder Phosphorylierungsmittel und der für die Aktivierung vorbestimmten Wassermenge wird gegebenenfalls unter Erwärmen bis auf eine Temperatur von 60 °C eine klare Lösung dieser Komponenten gebildet, die an Stelle von Wasser zur Aktivierung des cellulosehaltigen Materials eingesetzt wird. Das cellulosehaltige Material sollte dabei vorher auf die Temperatur der Lösung erwärmt werden. Während der Aktivierungszeit muß jedoch darauf geachtet werden, daß kein Wasserverlust eintritt.

Ein wesentlicher Verfahrensschritt besteht darin, daß vor der eigentlichen Phosphorylierung und Carbamidierung die im Reaktionsgemisch noch vorhandene Feuchtigkeit nahezu vollständig ausgetrieben wird. Dies erfolgt durch Erhitzen des Gemisches auf Temperaturen von 60 bis 100 °C und gleichzeitigem Anlegen von Vakuum. Erst wenn das Wasser abdestilliert ist, darf die nachfolgende Phosphorylierungs- und Carbamidierungsreaktion eingeleitet werden, die ebenfalls unter Vakuum durchgeführt wird.

Die Durchführung dieser Reaktion unter Vakuum führt zu einer Reihe von entscheidenden Vorteilen. Von großer Bedeutung ist die Absenkung der nach bisher bekannten Verfahren notwendigen Reaktionstemperatur um etwa 40 °C. Die Reaktionstemperaturen können somit auf 125 bis 145 °C reduziert werden. Demzufolge werden Nebenreaktionen von Phosphorylierungsmittel und Harnstoff deutlich vermindert sowie Zersetzungsreaktionen der cellulosehaltigen Materialien unterdrückt. Dadurch ist es möglich, die Einsatzmengen der Reaktionskomponenten Harnstoff und Phosphorylierungsmittel zu verringern. Außerdem werden eine Verbesserung der Produktfarbe, der Stabilität der Sorbenspartikel und eine erhebliche Verringerung des Reinigungsaufwandes für die Sorbenspartikel erreicht.

Infolge der niedrigen Reaktionstemperaturen und der geringen Einsatzmengen an Phosphorylierungsmittel und Harnstoff wird eine schonende Behandlung des cellulosehaltigen Materials während der Durchführung der Phosphorylierung und Carbamidierung gewährleistet. Dadurch bleiben die Strukturen und mechanischen Eigenschaften der cellulosehaltigen Materialien bei der Umsetzung zum Sorbens weitgehend erhalten. Ausgehend von dem jeweiligen cellulosehaltigen Ausgangsmaterial kann somit deren späterer Verwendungszweck bestimmt werden. So werden z.B. Sorbenspartikel auf der Basis von Holz, die besonders hart und kompakt sind, bevorzugt für die Sorption in Säulen eingesetzt. Für eine batchweise Sorption sind hingegen flockige und weichere Sorbenspartikel, wie z.B. auf der Basis von Rübenschnitzel oder Gerstenstroh, besser geeignet.

Für die Herstellung der Sorbentien ist es wichtig, Reaktionszeiten von mindestens einer Stunde einzuhalten. Bei geringeren Reaktionszeiten wird das eingesetzte

Phosphorylierungsmittel unvollständig umgesetzt, und insbesondere ist der Stickstoffgehalt zu niedrig. Weiterhin hat sich herausgestellt, daß nach zu langen Reaktionszeiten, d.h. oberhalb vier Stunden, die Sorptionskapazität deutlich nachläßt, wobei offensichtlich die bekannten Kondensationsreaktionen der Phosphatgruppen untereinander zu Diphosphaten usw. ablaufen.

Ein Vergleichsversuch zur Herstellung der erfindungsgemäßen Sorbentien ohne cellulosehaltiges Material hat keine schwer in Wasser löslichen Stoffe ergeben, so daß kein Anlaß zu der Vermutung besteht, daß durch Nebenreaktionen wasserunlösliche Harnstoffkondensate mit sorptiven Eigenschaften dem Sorbens anhaften und die Ergebnisse verfälschen.

Nach Beendigung der Reaktionszeit wird das Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise auf Normaltemperatur abgekühlt, und die Verunreinigungen werden ausgewaschen. Als Phosphorsäure kann jede beliebige technische Qualität, insbesondere die handelsübliche 85 %ige, eingesetzt werden. Harnstoff eignet sich vorzugsweise in prillierter Form, jedoch ist auch jede andere technische Handelsware geeignet.

Versuche zeigten, daß der Einsatz von größeren Mengen Phosphorsäure und damit das Anstreben eines höheren Phosphorgehaltes als angegeben bei Zugabe einer im vorgeschlagenen Verhältnis gesteigerten Menge Harnstoff zu schlechteren Sorbentien mit zu geringem Stickstoffgehalt und weiterhin zu mangelhafter Stabilität der Sorbentien infolge übermäßigen Quellens führt. Bei geringerem Einsatz an Phosphorsäure nimmt die Kapazität der Sorbentien entsprechend ab. Eine überproportionale Steigerung des Harnstoffeinsatzes führt zu keinen veränderten Produkten, aber zu einer zusätzlichen Belastung der Waschwässer durch unumgesetzten Harnstoff. Eine Verringerung des Harnstoffeinsatzes unterhalb des angegebenen Molverhältnisses führt zu einer Minderung der Sorptionsleistungen trotz ausreichender Phosphorylierungsgrade, bzw. bei drastischer Senkung zusätzlich zu unzureichender Ausnutzung des eingesetzten Phosphorylierungsmittels, d.h. zu geringeren Phosphorylierungsgraden.

Entsprechend der vorgeschlagenen Verfahrensweise führen deutlich geringere Einsatzmengen an Harnstoff und Phosphorylierungsmittel zu Sorbentien mit hoher Sorptionsleistung. Dies war nach den Erkenntnissen aus dem bekannten Stand der Technik nicht zu erwarten. Im Vergleich zu den ansonsten üblichen Einsatzmengen an Harnstoff und Phosphorylierungsmittel können diese um ca. die Hälfte reduziert werden, wobei Biosorbentien mit hervorragenden Eigenschaften erhalten werden. Die geringen Einsatzmengen führen neben einer Reduzierung der Kosten noch zu einem geringeren Aufwand für die Beseitigung der Abprodukte aus den Waschwässern bei der Reinigung der Sorbenspartikel.

- Als cellulosehaltige Materialien kommen alle Naturstoffe mit Cellulose als Stützsubstanzen in Frage, wie die verschiedensten Hölzer, aber auch ausgelaugte Zuckerrübenschnitzel, Stroh und Sonnenblumenkernspelzen. Für die Umsetzung zu den erfindungsgemäßen Sorbentien ist es wichtig, die beim fertigen Sorbens erwünschte
- 5 Körnung durch entsprechendes Zerkleinern des cellulosehaltigen Materials bereits vor der anschließenden Aktivierung zu erzeugen. Die Zerkleinerung auf eine Teilchengröße von 0,2 bis 4,0 mm erfolgt z.B. mittels Schneidmühlen. Die unterschiedlichen cellulosehaltigen Materialien mit ihrer vielgestaltigen Faserstruktur, Dichte und Festigkeit erweitern die Einsatzgebiete der daraus gewinnbaren Sorbentien.
- 10 Die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten cellulosehaltigen Materialien weisen üblicherweise einen Wassergehalt von ca. 5 bis 25 % auf. Die Feuchtigkeit dieser Materialien wird für die Aktivierung auf einen Gehalt von 30 bis 60 % gebracht, z.B. durch Zugabe von Wasser. Als Ausgangsmaterialien können auch Gemische aus verschiedenen cellulosehaltigen Materialien eingesetzt werden.
- 15 Nach der vorgeschlagenen Verfahrensweise können auch Biosorbentien hergestellt werden, die einen Gehalt an Phosphor in Höhe von 5 bis 10 % und an Stickstoff in Höhe von 1 bis 4 % aufweisen, und bei denen der Stickstoff in Form von Carbamidgruppen vorliegt.
- Diese zeichnen sich im Vergleich zu bekannten Biosorbentien, die ausgehend von
- 20 anderen Einsatzmengen an Phosphorylierungsmitteln und Harnstoff erhalten werden, und bei denen der Stickstoff nicht in Form von Carbamidgruppen vorliegt, durch sehr gute Sorptionseigenschaften aus. Infolge der in den Biosorbentien vorliegenden funktionellen Phosphatgruppen und Carbamidgruppen weisen diese sehr hohe Sorptionsleistungen auf, wobei Sorptionskapazitäten von bis zum 6 meq/g für
- 25 verschiedene Schwermetalle erreicht werden konnten sowie eine hohe Festigkeit der Bindung der Schwermetalle, wie die in den Beispielen nachgewiesenen Gleichgewichtsdaten belegen. Als Ursache wird ein Synergismus durch die gebildeten Phosphatester- und Carbamidgruppen vermutet. Innerhalb der angegebenen Bereiche der Stickstoff- und Phosphorgehalte wurde ein Optimum der Biosorbentien
- 30 hinsichtlich der Sorptionsleistungen ermittelt.
- Für den Einsatz dieser Biosorbentien in Adsorbersäulen, wo besonders hohe Anforderungen an die mechanische Belastbarkeit der Sorbensschüttung gestellt werden, ist es erforderlich, daß dem Synthesegemisch vor dem Reaktionsbeginn elementarer Schwefel zugesetzt wird.
- 35 Die Erfindung umfaßt auch Biosorbentien, an die keine besonders hohen Anforderungen an die Sorptionsleistung gestellt werden, die aber eine hohe mechanische Belastbarkeit aufweisen sollen. Diese Sorbentien, bei denen der

Stickstoff nicht in Form von Carbamidgruppen vorliegt, erhält man durch Zugabe von elementarem Schwefel zu dem Synthesegemisch vor Reaktionsbeginn.

5 Beispiele

A Herstellung der Biosorbentien als Rohprodukt

10 Beispiel 1

100g Pappelholz-Sägespäne in einer Siebfraction von 0,5 bis 2 mm und mit einem Wassergehalt von 11 % werden mit 5 g elementarem Schwefel in Pulverform versetzt und in eine Lösung von 446 g Harnstoff in 848 ml Phosphorsäure (85 %ig) und 100 ml
15 Wasser eingetragen und vermischt. Der entstandene dünne Brei wird auf Porzellanschalen so verteilt, daß eine ca. 1 cm hohe Schicht vorliegt. Die Porzellanschalen mit der aufgetragenen Reaktionsmischung werden in einem belüfteten Trockenschrank 1 Stunde bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet. Danach wird die Reaktionsmischung erneut durchmischt und die Porzellanschalen werden mit VA-Blechen
20 abgedeckt und in den Trockenschrank weiterbehandelt, wobei in dem Trockenschrank ein schwacher Stickstoffstrom zugeführt wird. Innerhalb einer Stunde wird die Temperatur im Trockenschrank auf die Reaktionstemperatur von 165 °C erhöht und über einen Zeitraum von 1,5 Stunden aufrechterhalten. Nach diesem Zeitraum ist die Reaktion beendet und das erhaltene Biosorbens-Rohprodukt wird abgekühlt.

25

Beispiel 2

100 g geschnittenes Roggenstroh in einer Siebfraction von 2 bis 5 mm und mit einem
30 Wassergehalt von 12 % werden mit einer 90 °C heißen Lösung von 94,1 g Ammoniumdihydrogenphosphat und 135 g Harnstoff in 75 ml Wasser eingetragen und vermischt. Das Gemisch wird 2 Stunden in einem geschlossenen Behälter aufbewahrt und anschließend in einen 2l-Kolben gegeben, der an einen Labor-Rotationsverdampfer angeschlossen ist. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von 90 °C und einem
35 angelegten Vakuum von 30 Torr gerührt, so lange bis kein Wasser abdestilliert. Danach werden 18 g Schwefelpulver zugesetzt und intensiv mit dem Reaktionsgemisch vermischt. Anschließend wird unter Beibehaltung des Vakuums und weiterem

Rühren die Temperatur auf 145 °C erhöht. Die Reaktions-temperatur wird über eine Zeitdauer von 2,5 Stunden aufrechterhalten. Nach Abklingen der anfänglichen lebhaften Gasentwicklung, nach einer Reaktionsdauer von 2,5 Stunden, ist die Umsetzung abgeschlossen. Das erhaltene Biosorbens-Rohprodukt wird abgekühlt.

5

Beispiel 3

100 g Fichtenholzmehl mit einer Körnung von 0,4 bis 1,25 mm und einem Wassergehalt von 11 % wird mit einer Menge von 1 g elementarem Schwefel in Pulverform versetzt und bei Raumtemperatur in einem verschließbaren Behälter mit 50 ml Wasser übergossen und vermischt. Anschließend wird der Behälter zwei Stunden lang geschlossen gehalten. Nach Abschluß der Aktivierung beträgt der Wassergehalt des Fichtenholzmehles 41 %. Danach wird dem aktivierten Fichtenholzmehl 50,2 ml 85%ige Phosphorsäure (8,26 Mol/kg Holz) langsam zugetropft und während einer Zeitdauer von 30 min mit dem Holzmehl gemischt. Nach diesem Mischvorgang wird dem Gemisch 148,2 g prillierter Harnstoff (3,35 Mol/Mol Phosphorsäure) zugesetzt und weitere 30 min lang gemischt. Danach wird das feuchte, rieselfähige Gemisch in einen Labor-Rotationsverdampfer (2l-Kolben) gegeben, ein Vakuum von 30 Torr angelegt und mittels eines Ölbad es unter ständigem Rühren auf eine Temperatur von 90 °C erhitzt, solange bis kein Wasser mehr abdestilliert. Unter Aufrechterhaltung des angelegten Vakuums und weiterem Rühren wird das wasserfreie Gemisch auf eine Reaktionstemperatur von 135 °C erhitzt und diese Temperatur während des Mischprozesses beibehalten. Die einsetzende Gasentwicklung klang nach 1½ Stunden ab und der Reaktionsprozeß wurde beendet. Das Rohprodukt wurde anschließend abgekühlt.

Beispiele 4 bis 13

30

Es wurde ausgehend von verschiedenen cellulosehaltigen Materialien analog wie im Beispiel 3 verfahren, wobei jedoch die Ausgangskomponenten und die Verfahrensparameter wie folgt verändert wurden.

35

a) Ausgangskomponenten

Bsp.	celluloseh. Ausgangsmat.	Wassergehalt (%)	H ₃ PO ₄ (85 %ig)		Harnstoff	
			(ml)	Molzahl ¹⁾	(g)	Molverh. ²⁾
3	F3	11	50,2	8,26	148,2	3,35
4	F1	28	58,5	11,9	154,2	3,0
5	F2	28	25,0	5,1	99,1	4,5
6	F3	11	51,6	8,5	149,8	3,3
7	F3	11	50,2	8,26	110,3	2,0
8	F3	11	50,2	8,26	132,3	3,0
9	F3	11	50,2	8,26	176,4	4,0
10	P3	22	63,9	12,0	196,6	3,5
11	B4	10	55,3	9,0	194,4	4,0
12	R5	12	36,0	6,0	110,9	3,5
13	G2	14	35,2	6,0	77,4	2,0

5

cellulosehaltiges Ausgangsmaterial:

F = Fichtenholz

10 P = Pappelholz

B = Buchenholz

R = Rübenschnitzel

G = Gerstenstroh

Körnung in mm:

1 = 1,0 - 2,0

2 = 0,2 - 1,0

3 = 0,4 - 1,25

4 = 0,2 - 0,8

5 = 0,2 - 2,0

¹⁾ Mol H₃PO₄ je kg cellulosehaltigem Material15 ²⁾ Mol Harnstoff je Mol H₃PO₄

b) Verfahrensparameter

Beispiel	Aktivierung			Trocknung		Reaktion		
	Zugabe H₂O (ml)	Zeitdauer (h)	Wasser- gehalt (%)	Temp. (°C)	Vakuum (Torr)	Temp. (°C)	Vakuum (Torr)	Zeitdauer (h)
3	50,0	2	41	90	30	135	30	1,5
4	75,6	1	59	70	50	125	50	1,0
5	5,9	3	32	80	200	140	200	4,0
6	74,5	2	49	90	100	140	100	2,1
7	50,9	2	41	70	40	130	40	1,1
8	50,9	2	41	80	25	130	25	1,9
9	50,9	2	41	90	150	140	150	3,3
10	32,2	3	41	90	30	125	30	4,0
11	38,5	3	35	90	35	125	35	3,1
12	120,0	1	60	80	70	135	70	2,6
13	24,6	1	31	90	110	140	110	1,1

5

Vergleichsbeispiele**Vergleichsbeispiel 1**

10

Es wird analog wie im Beispiel 1 ein Biosorbens-Rohprodukt, jedoch ohne Zugabe von Schwefel, hergestellt.

Vergleichsbeispiel 2

Es wird analog wie im Beispiel 2 ein Biosorbens-Rohprodukt, jedoch ohne Zugabe von Schwefel, hergestellt.

20

Vergleichsbeispiel 3

Es wird analog wie im Beispiel 3 ein Biosorbens-Rohprodukt, jedoch ohne Zugabe von Schwefel, hergestellt.

5

Vergleichsbeispiel 4

Es wird analog wie im Beispiel 3 verfahren, lediglich ohne Zugabe von Schwefel und mit einer Änderung der zugesetzten Mengen an Phosphorsäure und Harnstoff. Im Vergleich zum Beispiel 3 wurden die 2,5 fache Menge an Phosphorsäure, 125 ml (entspricht 20,65 Mol H_3PO_4 je kg Trockenmasse des Fichtenholzes) und die 2,5 fache Menge an Harnstoff, 370,5 g (entspricht 8,375 Mol/ Mol H_3PO_4) zugesetzt.

15

Vergleichsbeispiel 5

Es wurde analog Beispiel 5 verfahren, lediglich mit einer Änderung der zugesetzten Menge an Phosphorsäure. Diese betrug 19,6 ml (entspricht 4,0 Mol H_3PO_4 je kg Trockenmasse Fichtenholz).

20

Vergleichsbeispiel 6

Es wurde analog Beispiel 7 verfahren, lediglich mit einer Änderung der zugesetzten Menge an Harnstoff. Diese betrug 66,2 g, was einem Molverhältnis Harnstoff zu Phosphorsäure von 1,5 : 1 entspricht.

25

B Reinigung des Rohproduktes

30

Die gemäß den Beispielen 1 bis 3 sowie den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 hergestellten Biosorbens-Rohprodukte werden zur Extraktion der Nebenprodukte wie folgt behandelt.

Die abgekühlten Rohprodukte werden mit 1 l Wasser angerührt und blasenfrei in eine mit Wasser gefüllte, für säulenchromatographische Ionenaustauschprozesse übliche Glassäule mit einem Durchmesser von 8 cm und einer Höhe von 20 cm gegeben. Über dem Bodenauslauf ist eine ebene Siebplatte angebracht. Der

35

- Flüssigkeitsstand der Säule wird durch Höhenverstellung des mit dem Bodenauslauf verbundenen Überlaufs reguliert. Die Sorbensschüttung in der Säule ist 12 cm hoch. Durch Aufgeben eines gleichmäßigen Wasserstromes von 150 ml/h wird das Rohprodukt gereinigt. In definierten Zeitabständen werden an dem Überlauf Proben des Reinigungswassers abgenommen und auf den Nachweis von Phosphaten untersucht. Der Nachweis erfolgt nach der an sich üblichen Methode mittels Ammoniummolybdat und Salpetersäure bei Siedetemperatur. Der Phosphatnachweis für die verschiedenen Biosorbentien führte zu folgenden Ergebnissen:

Beispiel	Probennahme nach einer Extraktionsdauer von (in Stunden)	Verbrauch an Reinigungswasser (in Litern)	Phosphatnachweis
1	8	1,2	Gelbfärbung negativ
	10	1,5	
2	10	1,5	schwache Gelbfärbung negativ
	12	1,8	
3	10	1,5	negativ
Vergleichs- beispiel			
1	10	1,5	gelber Niederschlag
	20	3,0	gelbe Trübung
	30	4,5	leichte Gelbfärbung
2	30	4,5	Gelbfärbung
	40	6,0	schwache Gelbfärbung
3	10	1,5	gelber Niederschlag
	20	3,0	gelbe Trübung
	30	4,5	gelbe Trübung
	40	6,0	Gelbfärbung
	50	7,5	schwache Gelbfärbung

10

"negativ" bedeutet, daß kein Phosphat mehr nachweisbar ist.

- 15 Wie die Ergebnisse zu Vergleichsbeispiel 3 eindeutig belegen, ist das Biosorbens nach einer Reinigungsdauer von 50 Stunden noch erheblich mit Phosphaten belastet, was

sich in der noch vorhandenen Gelbfärbung beim Phosphatnachweis im Reinigungswassers ausdrückt. Zu vergleichenden Untersuchungen werden "gereinigte"

Biosorbenspartikel gemäß Vergleichsbeispiel 3 aus der Säule entnommen und in einem Behälter mit 300 ml Wasser und 100 ml 1N NaOH angerührt. Anschließend

- 5 werden die Biosorbenspartikel zur Fortführung des Extraktionsprozesses wieder in die Glassäule gefüllt und die Reinigung durch Zugabe von weiteren 5l Wasser in der eingangs beschriebenen Art und Weise fortgesetzt und entsprechende Proben des Reinigungswassers entnommen und der Phosphatnachweis durchgeführt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

10

Probennahme nach einer Extraktionsdauer von (in Stunden)	Verbrauch an Reinigungswasser (in Litern)	Phosphatnachweis
10	1,5	Gelbfärbung
20	3,0	schwache Gelbfärbung
30	4,5	schwache Gelbfärbung

Diese Ergebnisse zeigen, daß selbst durch eine Behandlung der Biosorbentien mit Natronlauge keine vollständige Entfernung der löslichen organischen polymeren

- 15 Phosphate erreicht werden konnte.

Da bisher noch keine genormte Prüfmethode für eine mechanische Festigkeitsprüfung von Biosorbentien existiert, und es letztendlich in der Praxis auf die mechanische Belastbarkeit der Sorbensschüttung ankommt, wird folgende an sich übliche Prüf-

- 20 methode durchgeführt.

Aus den mit den Biosorbentien gefüllten Glassäulen wird nach Abschluß der Reinigungsstufen das Wasser aus der Säule abgelassen und durch Anlegen eines Vakuums von 250 Torr während einer Zeitdauer von 30 min die Sorbensschüttung tropffrei gesaugt. Anschließend wird die Höhe der Sorbensschüttung gemessen und

- 25 die Sorbenspackung auf Rißbildung untersucht.

Die so erhaltenen Ergebnisse stellen eine zuverlässige Aussage über die mechanische Belastbarkeit der Sorbensschüttung und die mechanische Festigkeit der Sorbenspartikel dar. Die erzielten Ergebnisse sind folgende:

30

	Höh der S rbensschüttung in der Säule (in cm)		Rißbildung der S rben- packung nach der Vakuum- behandlung
Beispiel	vor der Vakuum- behandlung	nach der Vakuum- behandlung	
1	12	11	keine
2	14	12	keine
3	12	11	keine
Vergleichs- beispiel			
1	17	13	geringe Rißbildung
2	18	12	geringe Rißbildung
3	16	11	deutliche Rißbildung

Wie die Vergleichsbeispiele belegen, wird durch die Zugabe elementaren Schwefels die Bildung von löslichen organischen polymeren Phosphaten in den Biosorbentien unterdrückt und die hergestellten Biosorbentien weisen im Vergleich zu den ohne Schwefelzusatz erhaltenen Biosorbentien eine deutlich verbesserte mechanische Festigkeit auf.

Die gemäß den Beispielen 3 bis 13 und den Vergleichsbeispielen 4 bis 6 hergestellten Biosorbentien wurden in folgender Ausbeute und Trockengehalt mit jeweiligen Gehalten an P und N erhalten:

C Eigenschaften der Endprodukte

Beispiel	Ausbeute (g)	Trockengehalt (%)	Gehalt	
			P (%)	N (%)
3	423,6	33,4	7,7	1,3
4	327,0	38,2	10,0	1,0
5	363,6	29,7	6,0	4,0
6	435,5	32,1	7,8	2,1
7	416,8	34,0	7,9	1,1
8	420,8	31,3	5,0	1,9
9	359,0	40,2	9,1	3,3
10	341,9	38,7	9,9	4,0
11	351,8	41,3	8,2	3,1
12	671,1	9,7	6,8	2,6
13	548,0	12,7	5,0	1,1
Vergleichs- beispiel				
4	401,7	40,4	14,2	0,1
5	363,5	28,8	4,1	4,2
6	389,4	35,5	7,0	0,4

5

Die gemäß den Beispielen 3 bis 13 und den Vergleichsbeispielen 4 bis 6 hergestellten Biosorbentien wurden nachfolgend auf ihre Sorptionseigenschaften untersucht.

Die Bestimmung der Sorptionsgleichgewichtsdaten erfolgte nach folgender Methode:

- 250 ml Maßkolben wurden mit den feuchten Sorbensproben (0,1 bis 0,025 g Trockensubstanz) und jeweils 1 bis 5 ml m/10 Lösungen von Salzen der Metalle Cu, Cd oder Pb beschickt, aufgefüllt, mit Magnetrührstab versehen und 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Absitzen wurden die Lösungen dekantiert, ihr pH bestimmt und komplexometrisch ihr Metallgehalt ermittelt. Aus den so erhaltenen Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung und der durch die Zugabe von Metallsalzlösungen festgelegten Ausgangskonzentrationen wurden die Gleichgewichtskonzentrationen am Sorbens errechnet. Durch Zugabe entsprechender Mengen Salpetersäure vor dem Auffüllen der Maßkolben wurde pH = 3 bei der Sorption

ingestellt. Mehrere Kontrollmessungen der Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ergaben Abweichungen im Bereich der Meßgenauigkeit und bestätigten so die Verlässlichkeit komplexometrischer Analysen bei den Sorptionsuntersuchungen.

- 5 Die für die einzelnen Sorbentien ermittelten Sorptions-Kapazitäten sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Die Festigkeit der Sorption wurde an Hand der Gleichgewichtsdaten bei niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen (unter 10 mg/l) in der Lösung bestimmt (ebenfalls bei Zimmertemperatur und pH 3). Zur besseren Übersichtlichkeit der Daten wurde der an

- 10 sich übliche metallspezifische Gleichgewichtskoeffizient K_{Mn} nach der Formel

$$K_{Mn} = C_s / C_l$$

berechnet.

- 15 Dabei ist C_s die Gleichgewichtsmetallkonzentration im Sorbens in mg/g und C_l die Gleichgewichtskonzentration an Metall in der Lösung in mg/l.

Die errechneten Ergebnisse sind ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Beispiel	Kapazität (meq/g)	Festigkeit als K_{Mn} (l/g)		
		K_{Cu}	K_{Cd}	K_{Pb}
3	5,3	38,6	126,2	62,6
4	5,6	32,1	90,6	40,9
5	4,7	41,8	133,7	69,8
6	5,1	40,1	120,4	63,3
7	4,9	35,3	122,8	61,9
8	5,0	31,2	118,1	58,4
9	5,1	45,1	139,3	71,3
10	5,5	43,0	140,9	59,6
11	5,1	37,5	125,4	65,2
12	4,5	20,7	80,9	39,2
13	4,6	18,9	76,0	39,1
V4	5,1	2,5	6,2	10,3
V5	3,6	11,2	24,6	19,9
V6	3,9	5,2	25,7	19,3

Die Sorptionsergebnisse zeigen, daß im Vergleich zu den bisher üblichen Einsatzmengen bei einem um ca. 50 % geringeren Einsatz an Phosphorsäure und Harnstoff eine Ionenaustauschkapazität von 4,5 bis 5,6 meq/g erreicht werden konnte. Die unteren Werte wurden bei Sorbentien auf der Basis von Rübenschnitzel bzw.

- 5 Gerstenstroh ermittelt, die ausgehend von ihrer Materialstruktur geringere Kapazitäten aufweisen.

Hinsichtlich der berechneten Gleichgewichtskoeffizienten K_{ME} für die Metalle Cu, Cd oder Pb wurden gemäß den erfindungsgemäßen Beispielen sehr gute Ergebnisse erzielt, die erheblich besser sind als die Festigkeitswerte der bekannten Sorbentien.

- 10 Die Vergleichsbeispiele belegen, daß bei Einsatzmengen der Reaktionspartner Phosphorsäure und Harnstoff, die außerhalb der erfindungsgemäßen liegen, wesentlich schlechtere Sorptionseigenschaften, vor allem hinsichtlich der Festigkeit erzielt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Biosorbentien, insbesondere zur Entfernung von Schwermetallen aus wäßrigen Lösungen, durch Phosphorylierung cellulosehaltiger Materialien mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat in Gegenwart von Harnstoff, wobei das Reaktionsgemisch auf die erforderliche Reaktionstemperatur erwärmt und nach Beendigung der Reaktionsdauer auf Normaltemperatur abgekühlt wird und die Verunreinigungen ausgewaschen werden, dadurch gekennzeichnet, daß vor Reaktionsbeginn der Reaktionsmischung oder einer der Reaktionskomponenten elementarer Schwefel zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der elementare Schwefel in Mengen von 0,1 bis 10 %, bezogen auf die Einsatzmenge an cellulosehaltigem Material, zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der elementare Schwefel in Einsatzmengen von 0,5 bis 2 % zugegeben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der elementare Schwefel vor Erreichen einer Temperatur der Reaktionsmischung von 110 °C zugegeben wird.
5. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorylierung nach folgenden Verfahrensschritten durchgeführt wird:
- a) Aktivierung des cellulosehaltigen Materials, indem dieses auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 30 bis 60 % eingestellt wird und dieser während einer Zeitdauer von mindestens einer Stunde aufrechterhalten wird,
- b) Zugabe des Phosphorylierungsmittels in einer Menge von 6 bis 12 Mol je kg wasserfreiem cellulosehaltigem Material,
- c) Zugabe von Harnstoff in einem Molverhältnis zum Phosphorylierungsmittel von 2,5:1 bis 4,5:1,

- d) Vermischen der Komponenten Harnstoff und Phosphorylierungsmittel mit dem aktivierten cellulosehaltigen Material, solange bis die Komponenten gleichmäßig verteilt sind,
- 5 e) Verdampfen der in dem gemäß den Verfahrensschritten a) bis d) gebildeten Gemisch enthaltenen Feuchtigkeit durch Erhitzen des Gemisches auf eine Temperatur von 60 bis 100 °C bei gleichzeitigem Anlegen eines Vakuums,
- 10 f) Durchführung einer Phosphorylierung und Carbamidierung durch Erhitzen des Gemisches auf eine Temperatur von 125 bis 145 °C bei gleichzeitigem Anlegen eines Vakuums unter Einhaltung einer Reaktionszeit von ein bis vier Stunden und
- 15 g) Abkühlung des Reaktionsproduktes auf Normaltemperatur und Auswaschen der Verunreinigungen.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Aktivierung des cellulosehaltigen Materials diesem eine vorbestimmte Menge an Wasser zugesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem aktivierten cellulosehaltigen Material zuerst das Phosphorylierungsmittel zugesetzt und gleichmäßig verteilt wird und anschließend der Harnstoff.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischzeiten zum Einmischen des Phosphorylierungsmittels und des Harnstoffes jeweils mindestens 15 min betragen.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionskomponenten Phosphorylierungsmittel und Harnstoff bei Raumtemperatur mit dem cellulosehaltigen Material vermischt werden.
- 35 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Phosphorylierungsmittel und/oder der Harnstoff mit der zur Aktivierung bestimmten Wassermenge vermischt werden und die so erhaltene Lösung zur Aktivierung mit dem cellulosehaltigen Material vermischt wird.

T_{11} 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen des Phosphorylierungsmittels und/oder des Harnstoffes mit dem Wasser unter Erwärmen auf Temperaturen bis zu 60 °C durchgeführt wird.

T_{12} 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das cellulosehaltige Material vor der Aktivierung auf die Temperatur der Lösung von Harnstoff und/oder Phosphorylierungsmittel in Wasser erwärmt wird.

T_{13} 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das angelegte Vakuum auf einen Wert von 50 bis 200 Torr eingestellt wird.

T_{14} 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das cellulosehaltige Material vor dem Aktivieren auf eine Korngröße von 0,2 bis 4,0 mm zerkleinert wird.

15 15. Biosorbentien zur Entfernung von Schwermetallen aus wäßrigen Lösungen, bestehend aus mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat sowie Harnstoff phosphorylierten cellulosehaltigen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphorgehalt 5 bis 10 % und der Stickstoffgehalt 1 bis 4 % betragen und der Stickstoff in Form von Carbamidgruppen vorliegt.

20 16. Biosorbentien zur Entfernung von Schwermetallen aus wäßrigen Lösungen, bestehend aus mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat sowie Harnstoff phosphorylierten cellulosehaltigen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphorgehalt 5 bis 10 % und der Stickstoffgehalt 1 bis 4 % betragen und der Stickstoff in Form von Carbamidgruppen vorliegt, und das Synthesegemisch vor dem Reaktionsbeginn mit elementarem Schwefel versetzt ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 98/03504

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08H5/04 C08B5/00 C02F1/28 B01J20/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08H C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 39 749 A (MEISCH H. U.) 1 June 1994 cited in the application see claims	1, 5, 15, 16
A	US 2 964 416 A (W. T. GLAB) 13 December 1960	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April 1999

Date of mailing of the international search report

28/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Appl. No.

PCT/DE-98/03504

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4239749	A	01-06-1994	NONE	
US 2964416	A	13-12-1960	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/03504

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08H5/04 C08B5/00 C02F1/28 B01J20/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08H C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 39 749 A (MEISCH H. U.) 1. Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1,5,15, 16
A	US 2 964 416 A (W. T. GLAB) 13. Dezember 1960	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. April 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mazet, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/03504

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4239749 A	01-06-1994	KEINE	
US 2964416 A	13-12-1960	KEINE	